

510 1715

PCT/PTC 18 OCT 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/091191 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 43/11**, 41/03, C11D 1/72
- (74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/04334**
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. April 2003 (25.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 18 754.1 26. April 2002 (26.04.2002) DE
102 43 360.7 18. September 2002 (18.09.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RULAND, Alfred** [DE/DE]; Am Weissenacker 3, 69198 Schriesheim (DE). **SCHOLTISSEK, Martin** [DE/DE]; Cuiserystr. 1A, 67157 Wachenheim (DE). **OETTER, Günter** [DE/DE]; Hans-von-Marees-Strasse 21, 67227 Frankenthal (DE). **TAEGER, Klaus** [DE/DE]; Marcignystrasse 24, 67251 Freinsheim (DE).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: C<SB>10</SB>-ALKANOLALKOXYLATES AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: C₁₀-ALKANOLALKOXYLATE UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to alkoxylates of general formula (I) C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂O(A)_n(CH₂CH₂O)_mH, wherein: A represents propyleneoxy, buteneoxy or penteneoxy; n represents a number ranging from 1 to 8, and; m represents a number ranging from 2 to 20. The inventive compounds are used as emulsifiers, foam regulators and as wetting agents for hard surfaces.

(57) Zusammenfassung: Alkoxylate der allgemeinen Formel (I) C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂O(A)_n(CH₂CH₂O)_mH mit der Bedeutung A Propylenoxy, Butenoxo oder Pentenoxo, n Zahl im Bereich von 1 bis 8, m Zahl im Bereich von 2 bis 20, werden als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen eingesetzt.

WO 03/091191 A1

C₁₀-Alkanolalkoxylate und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylaten, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside und Emulgatoren eingesetzt. Die Benetzungs- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxylaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxylate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können. Für derartige Alkoxylate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxylate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxylate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxylaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis

von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

- 5 Die US 2,508,036 betrifft die Verwendung von 2-n-Propylheptanolethoxilaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können. Verfahren zur Alkoxylierung von 2-Propylheptanol sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von
- 10 hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

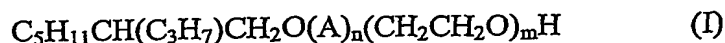
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Alkanolalkoxylaten, die als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen geeignet sind. Die

15 Alkoxylate sollen insbesondere ein gutes Emulgierverhalten und einen geringen Kontaktwinkel auf harten Oberflächen bei der Anwendung zeigen. Ferner sollen sie die Grenzflächenspannung in flüssigen Systemen vermindern. Die Alkoxylate sollen allgemein ein vorteilhaftes Eigenschaftsspektrum bei der Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel zeigen. Des weiteren sollen die Produkte ein

20 günstiges ökologisches Profil aufweisen, d.h. nicht aquatoxisch sein: Werte EC 50 für Alge, Daphnie oder Fisch grösser 10 mg/l; sowie leicht abbaubar nach OECD 301 A - F sein. Dazu soll der Restalkoholgehalt gegenüber den Ethoxilaten reduziert sein. Damit soll der für eine Vielzahl von Anwendungen als störend empfundene Geruch verursacht durch den Restalkoholgehalt vermieden werden.

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Alkoxylaten der allgemeinen Formel (I)



30

mit der Bedeutung

A Butenoxy, Pentenoxy oder vorzugsweise Propylenoxy,

n Zahl im Bereich von 1 bis 8,

5 m Zahl im Bereich von 2 bis 20,

als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen. Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die vorstehenden Alkoxyate der allgemeinen Formel (I) hervorragende Emulgatoreigenschaften zeigen und als nicht oder wenig schäumende
10 Netzmittel für harte Oberflächen eingesetzt werden können. Die Alkoxyate zeigen geringe Kontaktwinkel bei der Benetzung harter Oberflächen und erlauben die Einstellung geringer Grenzflächenspannungen in flüssigen Systemen.

Damit sind die Alkoxyate der allgemeinen Formel (I) besonders vorteilhaft einsetzbar in
15 Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, in Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen. Auf die einzelnen
20 Anwendungsgebiete wird nachfolgend noch näher eingegangen.

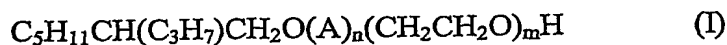
In der allgemeinen Formel (I) bedeutet n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, besonders bevorzugt von 1 bis 4, insbesondere von 1,3 bis 2,3. Gemäß einer speziell bevorzugten Ausführungsform ist n eine Zahl im Bereich von 1,2 bis 1,8, besonders
25 bevorzugt 1,3 bis 1,7, insbesondere 1,4 bis 1,6, speziell etwa 1,5. m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 3 bis 14, besonders bevorzugt 3 bis 10.

In den erfindungsgemäßen Alkoxyaten liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vor. Haben n und m
30 einen Wert von mehr als 1, so liegen die entsprechenden Alkoxyreste in Blockform vor. n und m bezeichnen dabei einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt für die Alkoxyate ergibt. Daher können n und m auch von ganzzahligen Werten abweichen. Bei der

Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. In den erfindungsgemäß verwendeten Alkoxyaten wurde das Alkanol zunächst mit Propylenoxid und sodann mit

5 Ethylenoxid umgesetzt.

Die Erfindung betrifft auch Alkoxyate der allgemeinen Formel (I)



10

mit der Bedeutung

- A Butenoxy, Pentenoxy oder vorzugsweise Propylenoxy,
n Zahl im Bereich von größer 1 bis kleiner 2, insbesondere 1,2 bis 1,8, wenn A
15 Butenoxy bedeutet, von 1 bis 1,8, vorzugsweise 1,2 bis 1,8,
m Zahl im Bereich von 3 bis 14.

Dabei ist n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1,3 bis 1,7, insbesondere von 1,4 bis 1,6. Speziell bevorzugt hat n einen Wert von etwa 1,5. m ist vorzugsweise eine Zahl im

20 Bereich von 3 bis 12, besonders bevorzugt von 3 bis 10, speziell 5 bis 10.

In der allgemeinen Formel (I) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ haben. Es können auch Gemische von zweien oder mehreren dieser Verbindungen vorliegen. Beispielsweise kann sich bei den

25 Alkoxyaten um Gemische handeln, wobei

70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ hat, und

30 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ und/oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ hat.

Die allgemeine Formel (I) umfasst damit auch derartige Gemische. In der allgemeinen Formel (I) hat der Rest C_3H_7 vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

Das in den Alkoxyaten vorliegende Propylheptanol kann ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erhalten werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f. beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

Die Alkoxyaten der allgemeinen Formel (I) können erfindungsgemäß erhalten werden durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ zuerst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen. Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind beispielsweise in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1984 beschrieben. Die Alkoxylierung kann beispielsweise unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren wie Alkalihydroxiden, Alkalialkoholaten durchgeführt werden. Durch den Einsatz dieser Katalysatoren resultieren spezielle Eigenschaften, insbesondere der Verteilung des Alkoxylierungsgrades.

Die Alkoxylierung kann zudem unter Verwendung von Lewis-saurer Katalyse mit den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften durchgeführt werden, insbesondere in

Gegenwart von $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$, BF_3 Dietherat, SbCl_5 , $\text{SnCl}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, Hydrotalcit. Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid (DMC) Verbindungen.

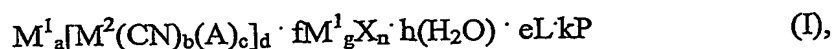
Dabei kann der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, oder das Alkoxyolat kann durch einen Zwei-Stufen-Prozess gewonnen werden. Auch die Herstellung gemischter Alkoxyolate aus beispielsweise EO und PO ist möglich, wobei sich an den Alkanolrest zunächst ein Polyethylenoxid-Block und dann ein Ethylenoxid-Block anschließen können, oder zunächst ein Ethylenoxid-Block und sodann ein Propylenoxid-Block. Bevorzugte Umsetzungsbedingungen sind nachstehend angegeben.

Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols zugesetzt werden, vergl. G.Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180.

Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auf Lewissäuren wie z.B. AlCl_3 oder BF_3 Dietherat, $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{SbCl}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, Hydrotalcit (Vergl. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)). Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid (DMC) Verbindungen.

Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE-A-10117273 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator geeignet:



in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können.

Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der
5 PCT/EP01/01893 beschrieben.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f, e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30
10 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

15 Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten
20 Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

25 Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

30

Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

- 5 Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration, bezogen auf das Endmengengerüst, ist typischerweise kleiner als 2000 ppm, bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder 35 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

10

- Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von 90 bis 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßem Alkanol(gemisch) und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck
15 des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

20

- Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen
verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidsmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander
25 zur Reaktion gebracht so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

30

Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im wesentlichen dem sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert entspricht.

In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxylate werden die Alkohole zunächst mit einer geeigneten Menge an Propylenoxid und sodann mit einer geeigneten Menge an Ethylenoxid umgesetzt. Dabei wird eine Polymerisation des Alkylenoxids in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen kommt, deren Mittelwert vorliegend mit n und m angegeben wird.

Durch die erfindungsgemäß zunächst durchgeführte Propoxylierung und erst nachfolgende Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxylaten vermindert werden, da Propylenoxid gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxid vorzugsweise mit Ethoxylaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxid zur Umsetzung mit den Alkanolen sowohl eine breite Homologenverteilung als auch ein hoher Gehalt an Restalkohol resultieren. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft. Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkohole haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren erhaltene Alkoxylate weisen einen hohen Eigengeruch auf, der für viele Anwendungen störend ist.

Es ist erfindungsgemäß nicht notwendig und nicht erwünscht, dass ein großer Restgehalt an Alkohol in den erfindungsgemäßen Alkoxylaten vorliegt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Alkoxylate und deren Gemische weitgehend frei von Alkoholen.

Die erfindungsgemäßen Alkoxylate zeigen eine verbesserte Netzung auf harten Oberflächen, insbesondere im Vergleich mit entsprechenden Alkoholen, die nur ethoxyliert wurden bzw. zunächst ethoxyliert und sodann propoxyliert wurden. Produkte, die zunächst ethoxyliert und sodann propoxyliert wurden, zeigen ein weitgehend gleiches Netzungsverhalten wie Produkte, die nur ethoxyliert wurden, aber die vorteilhaften erfindungsgemäßen Netzeigenschaften werden nicht erhalten.

Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Verbindungen kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden. Aus dem verbesserten Netzungsverhalten folgt eine bessere Performance bei insbesondere schnellen Reinigungsprozessen. Dies ist insofern überraschend, da durch
5 die Kettenverlängerung des Ausgangsalkohols üblicherweise die dynamischen und netzenden Eigenschaften vermindert werden. Mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten kann damit die Benetzungsgeschwindigkeit von wässrigen Formulierungen erhöht werden. Die erfindungsgemäßen Alkoxylate können damit auch als Solubilisatoren eingesetzt werden, die insbesondere das Netzvermögen von Netzhilfsmitteln auch in verdünnten
10 Systemen nicht negativ, sondern positiv beeinflussen. Sie können zur Erhöhung der Löslichkeit von Netzhilfsmitteln in wässrigen Formulierungen eingesetzt werden, die nicht-ionische Tenside enthalten. Sie dienen insbesondere zur Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit in wässrigen Netzmitteln.

15 Ferner dienen die erfindungsgemäßen Alkoxylate zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Alkoxylate als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Alkoxylate können
20 auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-,
25 Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierungen, die mindestens ein wie vorstehend definiertes Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) enthalten. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Alkoxylate. Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Alkoxylate näher beschrieben.

30 Die erfindungsgemäßen Alkoxylate werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000; beschrieben. Sie enthalten
5 beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie
10 Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöle, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na oder K-dichloroisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte.
15 Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie, Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um
20 Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

- Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.

25 - Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.

30 - Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.

- Lederentfettungsmittel.
- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisiermittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- 5 - Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- 10 - Lebensmittelindustrie.
- Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
- Fermentation.
- 15 - Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- Bauhilfsmittel.
- 20 - Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- Kühl- und Schmiermittel.

25 Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 beispielhaft beschrieben.

30 Allgemein können die erfindungsgemäßen Alkoxylate in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

Die erfindungsgemäßen Strukturen weisen eine gegenüber bekannten Strukturen bessere Umwelt- und Hautverträglichkeit auf, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten vorteilhaft geeignet sind.

- 5 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

Herstellung der Alkoxylate

10

Beispiel 1

2-Propylheptanol + 1,5 PO + 6 EO

- 15 790 g 2-Propylheptanol wurden mit 8,5 g KOH, 45 % in Wasser, in einem Autoklaven vorgelegt und zusammen bei 80°C und reduziertem Druck (ca. 20 mbar) entwässert. Dann wurden bei 120 bis 130°C 518 ml Propylenoxid zugegeben und bei dieser Temperatur unter erhöhtem Druck abreagieren lassen. Das Ende der Reaktion konnte an der Druckänderung beobachtet werden. Anschließend wurden 1470 ml Ethylenoxid bei 145 bis
- 20 155°C über längere Zeit bei erhöhtem Druck zudosiert und ebenfalls abreagieren lassen. Nach Spülen mit Inertgas und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Katalysator durch Zugabe von 3,8 ml Eisessig neutralisiert.

Beispiel 2

- 25 2-Propylheptanol + 1,5 PO + 8 EO

- Umsetzung wie in Beispiel 1, die Alkoxylierung von 2-Propylheptanol erfolgte nach Zugabe von 45 %-iger KOH und anschließender Entwässerung bei ca. 80°C mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid in den entsprechenden stöchiometrischen
- 30 Verhältnissen unter Bedingungen wie in Beispiel 1 angegeben. Die Neutralisation wurde analog zu dem Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 3

2-Propylheptanol + 1,5 PO + 10 EO

- 5 630 g 2-Propylheptanol wurden mit 9,1 g KOH, 45 % in Wasser, in einem Autoklaven vorgelegt und zusammen bei 80°C und reduziertem Druck (ca. 20 mbar) entwässert. Dann wurden bei 120 bis 130°C 414 ml Propylenoxid zugegeben und bei dieser Temperatur unter erhöhtem Druck abreagieren lassen. Das Ende der Reaktion konnte an der Druckänderung beobachtet werden. Anschließend wurden 1990 ml Ethylenoxid bei 145 bis
10 155°C über längere Zeit bei erhöhtem Druck zudosiert und ebenfalls abreagieren lassen. Nach Spülen mit Inertgas und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Katalysator durch Zugabe von 4,0 ml Eisessig neutralisiert.

Vergleichsbeispiel V1

15

2-Propylheptanol + 8 EO

- Umsetzung wie in Beispiel 1; auf die Umsetzung mit PO bei tieferer Temperatur wurde verzichtet, und 2-Propylheptanol wurde direkt bei 145 - 155°C mit 8 mol EO umgesetzt;
20 die Neutralisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt.

Vergleichsbeispiel V2

2-Propylheptanol + 8 EO + 1,5 PO

25

- Umsetzung wie in Beispiel 1; aber 2-Propylheptanol wurde zuerst mit 8 mol EO bei 145 - 155°C umgesetzt und dann mit 1,5 mol PO bei 120 - 130°C umgesetzt; die Neutralisation wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt.

30

Anwendungsbeispiele

Die erfindungsgemäßen Alkoxylate und die Vergleichsalkoxylate wurden zur Benetzung von Glas, Polyethylen und Stahl eingesetzt. Dabei wurde der Kontaktwinkel bei einer Konzentration von 0,2 g/l in Wasser bei einer Temperatur von 40°C gemessen. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen zusammengefasst.

Grenzflächenspannung

- Die Grenzflächenspannung wurde bei einer Konzentration von 1 g/l bei 25°C in Hexadecan und Olivenöl gemessen. Die Messung erfolgte nach der Pendant-Drop-Methode. Die Ergebnisse sind ebenfalls in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Kontaktwinkel auf V2A Stahl, [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	48	46	48	65
1 sec	43	45	48	65
10 sec	32	40	46	64

Kontaktwinkel auf Polyethylen [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	57	58	65	96
1 sec	52	57	64	96
10 sec	40	54	64	95

Kontaktwinkel auf Glas [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	37	39	38	41
1 sec	32	33	32	40
10 sec	20	24	25	39

Netzung auf Baumwolle, EN 1/72,23, 0,1 g/l, 2 g/l Soda in dest. Wasser

5

	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
Zeit (sec)	10	17	15

Restalkohol 2-PH, ermittelt Gaschromatographisch mit internem Standard

	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
g/100 g	0,8	1,9	4,3

10 **Grenzflächenspannung, Pendant Drop Methode, 1 g/l, 25°C, Werte nach 10 min.**

(mN/m)	2-PH + 1,5 PO + 8 EO	2-PH + 8 EO + 1,5 PO	2-PH + 8 EO
Hexadekan	7,7	13,9	13,2
Olivenöl	5,2	8,0	8,4

2. Beispiel

Kontaktwinkel auf V2A Stahl, [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	42	46	48	65
1 sec	35	43	46	65
10 sec	23	37	42	64

5

Kontaktwinkel auf Polyethylen [Grad]

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	55	56	62	96
1 sec	48	54	61	96
10 sec	36	48	59	95

Kontaktwinkel auf Glas [Grad]

10

Zeit (sec)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO	Demin. Wasser
0,1 sec	28	32	36	42
1 sec	21	24	31	41
10 sec	9	17	22	40

Netzung auf Baumwolle, EN 1772, 23°C, 1 g/l, 2 g/l Soda in dest. Wasser

	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
g/100 g	1,4	13	10

15

Restalkohol 2-PH, ermittelt gaschromatographisch mit internem Standard

	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
g/100 g	1,4	2,7	7,8

Granzflächenspannung, Pendant Drop Methode, 1 g/l, 25°C, Werte nach 10 min

5

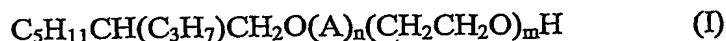
(mN/m)	2-PH + 1,5 PO + 6 EO	2-PH + 6 EO + 1,5 PO	2-PH + 6 EO
Hexadekan	8,3	11,1	13,1
Olivenöl	6,7	7,5	9,0

Je kleiner der Kontaktwinkel und je kürzer die Zeit für seine Einstellung, desto besser ist die Netzung. Je kleiner die Granzflächenspannung ist, desto größer sind die Granzflächenaktivität und das Emulgiervermögen.

10

Patentansprüche

1. Verwendung von Alkoxyaten der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Propylenoxy, Butenoxo oder Pentenoxo,

n Zahl im Bereich von 1 bis 8,

m Zahl im Bereich von 2 bis 20,

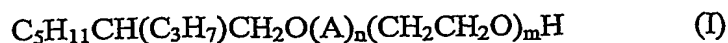
als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.

2. Verwendung nach Anspruch 1 in Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, in Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) n eine Zahl im Bereich von 1 bis 6 und m eine Zahl im Bereich von 3 bis 14 ist.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ hat oder Gemische von zweien oder mehreren dieser Verbindungen vorliegen.

5. Alkoxyat der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Propylenoxy, Butenoxy oder Pentenoxy,

n Zahl im Bereich von 1,2 bis 1,8, wenn A Butenoxy bedeutet, von 1 bis 1,8,

m Zahl im Bereich von 3 bis 14.

6. Alkoxylat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) n eine Zahl im Bereich von 1,3 bis 1,7 und m eine Zahl im Bereich von 3 bis 12 bedeuten.

7. Alkoxylat nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat oder Gemische von zweien oder mehreren dieser Verbindungen vorliegen.

8. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylaten gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ zuerst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen, wobei die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator erfolgen kann.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkohole der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ durch alkalische Dimerisierung von Valeraldehyd zu einem α , β -ungesättigten Aldehyd und nachfolgende Hydrierung erhalten werden.

10. Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend mindestens ein Alkoxylat der allgemeinen Formel (I), wie es in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert ist oder eines Alkoxylats erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/04334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C43/11 C07C41/03 C11D1/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C C11D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 11330 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application	5-7, 10
Y	page 1, line 1 - line 10 compound 1 in table 1 claims 1-3	8, 9
X	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application	1-7, 10
Y	page 1 -page 3, paragraph 5; claims 4-6 ----- -/-	8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2003

Date of mailing of the international search report

09/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/04334

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 37 178 A (HENKEL KGAA) 5 May 1994 (1994-05-05) page 2, line 40 - line 45 page 2, line 50 - line 55 page 2, line 64 -page 3, line 5 page 4, line 4 - line 7; claims 1-10	1-7, 10
Y	WO 01 04183 A (DOW CHEMICAL CO) 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application page 1, paragraph 3 page 2, paragraph 1; claims 1-10; examples	8, 9
A	US 2 921 089 A (HAGEMeyer JR HUGH J ET AL) 12 January 1960 (1960-01-12) column 1, line 15 -column 2, line 33	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04334

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9411330	A	26-05-1994	SE 501132 C2	21-11-1994
			AT 153327 T	15-06-1997
			AT 153328 T	15-06-1997
			CA 2148706 A1	26-05-1994
			DE 69310925 D1	26-06-1997
			DE 69310925 T2	28-08-1997
			DE 69310926 D1	26-06-1997
			DE 69310926 T2	28-08-1997
			EP 0669906 A1	06-09-1995
			EP 0669907 A1	06-09-1995
			ES 2104333 T3	01-10-1997
			ES 2105602 T3	16-10-1997
			FI 952430 A	18-05-1995
			FI 952431 A	18-05-1995
			JP 8502992 T	02-04-1996
			JP 8502993 T	02-04-1996
			NO 951961 A	18-05-1995
			NO 951962 A	18-05-1995
			SE 9203478 A	20-05-1994
			WO 9411330 A1	26-05-1994
			US 5608118 A	04-03-1997
			US 5661121 A	26-08-1997
WO 9411331	A		SE 501132 C2	21-11-1994
			AT 153327 T	15-06-1997
			AT 153328 T	15-06-1997
			CA 2148706 A1	26-05-1994
			DE 69310925 D1	26-06-1997
			DE 69310925 T2	28-08-1997
			DE 69310926 D1	26-06-1997
			DE 69310926 T2	28-08-1997
			EP 0669906 A1	06-09-1995
			EP 0669907 A1	06-09-1995
			ES 2104333 T3	01-10-1997
			ES 2105602 T3	16-10-1997
			FI 952430 A	18-05-1995
			FI 952431 A	18-05-1995
			JP 8502992 T	02-04-1996
			JP 8502993 T	02-04-1996
			NO 951961 A	18-05-1995
			NO 951962 A	18-05-1995
			SE 9203478 A	20-05-1994
			WO 9411330 A1	26-05-1994
			US 5608118 A	04-03-1997
			US 5661121 A	26-08-1997
DE 4237178	A	05-05-1994	DE 4237178 A1	05-05-1994
			AT 143047 T	15-10-1996
			DE 59303901 D1	24-10-1996
			WO 9410278 A1	11-05-1994
			EP 0667893 A1	23-08-1995
			ES 2091682 T3	01-11-1996
WO 0104183	A	18-01-2001	AU 5788500 A	30-01-2001
			AU 5920900 A	30-01-2001
			AU 5923400 A	30-01-2001
			BR 0011792 A	12-03-2002
			BR 0012235 A	26-03-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04334

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0104183	A	BR 0013193 A	02-07-2002
		CA 2376034 A1	18-01-2001
		CA 2376306 A1	18-01-2001
		CA 2378466 A1	18-01-2001
		CN 1358208 T	10-07-2002
		CN 1359402 T	17-07-2002
		CN 1360607 T	24-07-2002
		EP 1214368 A1	19-06-2002
		EP 1203045 A1	08-05-2002
		EP 1200506 A1	02-05-2002
		JP 2003504468 T	04-02-2003
		JP 2003504499 T	04-02-2003
		WO 0104178 A1	18-01-2001
		WO 0104179 A1	18-01-2001
		WO 0104183 A1	18-01-2001
		US 6355845 B1	12-03-2002
		US 6429342 B1	06-08-2002
		US 2002198413 A1	26-12-2002
US 2921089	A	FR 1231677 A	30-09-1960
		GB 893763 A	11-04-1962

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04334

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C43/11 C07C41/03 C11D1/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C C11D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 11330 A (BEROL NOBEL AB ; DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt	5-7, 10
Y	Seite 1, Zeile 1 - Zeile 10 compound 1 in table 1 Ansprüche 1-3	8, 9
X	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ; DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt	1-7, 10
Y	Seite 1 - Seite 3, Absatz 5; Ansprüche 4-6 -/-	8, 9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04334

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 37 178 A (HENKEL KGAA) 5. Mai 1994 (1994-05-05) Seite 2, Zeile 40 - Zeile 45 Seite 2, Zeile 50 - Zeile 55 Seite 2, Zeile 64 -Seite 3, Zeile 5 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 7; Ansprüche 1-10 ---	1-7, 10
Y	WO 01 04183 A (DOW CHEMICAL CO) 18. Januar 2001 (2001-01-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 3 Seite 2, Absatz 1; Ansprüche 1-10; Beispiele ---	8, 9
A	US 2 921 089 A (HAGEMeyer JR HUGH J ET AL) 12. Januar 1960 (1960-01-12) Spalte 1, Zeile 15 -Spalte 2, Zeile 33 -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9411330	A	26-05-1994	SE 501132 C2 21-11-1994
			AT 153327 T 15-06-1997
			AT 153328 T 15-06-1997
			CA 2148706 A1 26-05-1994
			DE 69310925 D1 26-06-1997
			DE 69310925 T2 28-08-1997
			DE 69310926 D1 26-06-1997
			DE 69310926 T2 28-08-1997
			EP 0669906 A1 06-09-1995
			EP 0669907 A1 06-09-1995
			ES 2104333 T3 01-10-1997
			ES 2105602 T3 16-10-1997
			FI 952430 A 18-05-1995
			FI 952431 A 18-05-1995
			JP 8502992 T 02-04-1996
			JP 8502993 T 02-04-1996
			NO 951961 A 18-05-1995
			NO 951962 A 18-05-1995
			SE 9203478 A 20-05-1994
			WO 9411330 A1 26-05-1994
			US 5608118 A 04-03-1997
			US 5661121 A 26-08-1997
WO 9411331	A		SE 501132 C2 21-11-1994
			AT 153327 T 15-06-1997
			AT 153328 T 15-06-1997
			CA 2148706 A1 26-05-1994
			DE 69310925 D1 26-06-1997
			DE 69310925 T2 28-08-1997
			DE 69310926 D1 26-06-1997
			DE 69310926 T2 28-08-1997
			EP 0669906 A1 06-09-1995
			EP 0669907 A1 06-09-1995
			ES 2104333 T3 01-10-1997
			ES 2105602 T3 16-10-1997
			FI 952430 A 18-05-1995
			FI 952431 A 18-05-1995
			JP 8502992 T 02-04-1996
			JP 8502993 T 02-04-1996
			NO 951961 A 18-05-1995
			NO 951962 A 18-05-1995
			SE 9203478 A 20-05-1994
			WO 9411330 A1 26-05-1994
			US 5608118 A 04-03-1997
			US 5661121 A 26-08-1997
DE 4237178	A	05-05-1994	DE 4237178 A1 05-05-1994
			AT 143047 T 15-10-1996
			DE 59303901 D1 24-10-1996
			WO 9410278 A1 11-05-1994
			EP 0667893 A1 23-08-1995
			ES 2091682 T3 01-11-1996
WO 0104183	A	18-01-2001	AU 5788500 A 30-01-2001
			AU 5920900 A 30-01-2001
			AU 5923400 A 30-01-2001
			BR 0011792 A 12-03-2002
			BR 0012235 A 26-03-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Alkenzeichen

PCT/EP 03/04334

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0104183 A		BR 0013193 A	02-07-2002
		CA 2376034 A1	18-01-2001
		CA 2376306 A1	18-01-2001
		CA 2378466 A1	18-01-2001
		CN 1358208 T	10-07-2002
		CN 1359402 T	17-07-2002
		CN 1360607 T	24-07-2002
		EP 1214368 A1	19-06-2002
		EP 1203045 A1	08-05-2002
		EP 1200506 A1	02-05-2002
		JP 2003504468 T	04-02-2003
		JP 2003504499 T	04-02-2003
		WO 0104178 A1	18-01-2001
		WO 0104179 A1	18-01-2001
		WO 0104183 A1	18-01-2001
		US 6355845 B1	12-03-2002
		US 6429342 B1	06-08-2002
		US 2002198413 A1	26-12-2002
US 2921089 A	12-01-1960	FR 1231677 A	30-09-1960
		GB 893763 A	11-04-1962